

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 05-059119

(43)Date of publication of application : 09.03.1993

(51)Int.Cl.

C08F 8/48

C08F255/02

C10M133/56

C10M149/02

C10M161/00

//(C10M161/00

C10M133:56

C10M149:02

C10M127:02

C10M143:02)

C10N 20:02

C10N 20:04

C10N 30:04

C10N 40:25

(21)Application number : 03-328673

(71)Applicant : MITSUI PETROCHEM IND LTD

(22)Date of filing : 12.12.1991

(72)Inventor : KINOSHITA TATSUO
KANASHIGE RYOSUKE
MIZUI KIMIYA

(30)Priority

Priority number : 02402322 Priority date : 14.12.1990 Priority country : JP

(54) IMIDO GROUP-CONTAINING LOW-MOLECULAR WEIGHT ETHYLENE COPOLYMER, ITS PRODUCTION AND USE

(57)Abstract:

PURPOSE: To obtain the title copolymer capable of giving excellent cleanliness, shear stability and thermal stability when formulated in e.g. lubricating oils by graft copolymerization of a unsaturated dicarboxylic anhydride to a liquid ethylene-based random copolymer followed by reaction with an amino compound.

CONSTITUTION: Firstly, a unsaturated dicarboxylic anhydride and radical polymerization initiator are added over a period of 2-20hr at 150--200° C to a liquid ethylene-based random copolymer 1500-5000 in number-average molecular weight in a molten state to carry out graft copolymerization so as to be one to two molecules of the anhydride per molecule of the random copolymer to produce a graft-modified copolymer. Thence, an amino compound having a combination of primary amino group and at least one group selected from tertiary amino group and hydroxyl group etc. is added to the graft-modified copolymer to make a reaction of the primary amino group with the unsaturated dicarboxylic anhydride group, thus giving the objective copolymer capable of giving excellent cleanliness, shear stability and thermal stability when formulated in lubricating oils.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 29.06.1994

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than
the examiner's decision of rejection or
application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number] 2593264

[Date of registration] 19.12.1996

[Number of appeal against examiner's decision
of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's
decision of rejection]

[Date of extinction of right] 19.12.2004

(19)日本国特許庁 (JP)

(12) 公開特許公報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平5-59119

(43)公開日 平成5年(1993)3月9日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 F 8/48	MHX	8016-4 J		
255/02	MQC	7142-4 J		
C 1 0 M 133/56		7419-4 H		
149/02		7419-4 H		
161/00				

審査請求 未請求 請求項の数 8(全 11 頁) 最終頁に統く

(21)出願番号	特願平3-328673	(71)出願人	000005887 三井石油化学工業株式会社 東京都千代田区霞が関三丁目2番5号
(22)出願日	平成3年(1991)12月12日	(72)発明者	木下立雄 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(31)優先権主張番号	特願平2-402322	(72)発明者	金重良輔 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(32)優先日	平2(1990)12月14日	(72)発明者	水井公也 千葉県市原市千種海岸3番地 三井石油化 学工業株式会社内
(33)優先権主張国	日本 (JP)	(74)代理人	弁理士 渡辺 望稔 (外1名)

(54)【発明の名称】 イミド基含有低分子量エチレン共重合体、その製造方法およびその利用

(57)【要約】

【目的】潤滑油に配合して優れた清浄性、剪断安定性および熱安定性を付与することができるイミド基含有エチレン共重合体、およびその製造方法、ならびに該イミド基含有エチレン共重合体を含むエンジン油組成物およびギヤ油組成物。

【構成】液状エチレン系ランダム共重合体(A)に不飽和ジカルボン酸無水物をグラフト共重合させてなる不飽和ジカルボン酸無水物基を有するグラフト変性共重合体と、第1級アミノ基と、第3級アミノ基および水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを併有するアミノ化合物とを反応させてなるイミド基含有エチレン共重合体およびその製造方法、ならびにこのイミド基含有エチレン共重合体と特定の粘度指数向上剤を含むエンジン油組成物およびギヤ組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項1】数平均分子量が1,500乃至5,000の実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体(A)に、不飽和ジカルボン酸無水物を共重合させて得られた、エチレン系ランダム共重合体(A)1分子当たり平均で1分子以上、2分子未満の不飽和ジカルボン酸無水物基を含有するグラフト変性共重合体(B)と、第1級アミノ基と、第3級アミノ基および水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを併有するアミノ化合物(C)とを反応させて得られるイミド基含有低分子量エチレン共重合体。

【請求項2】前記エチレン系ランダム共重合体(A)が、数平均分子量1,800乃至4,000の範囲であり、エチレン組成が45乃至65モル%の範囲であり、分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)が3以下であり、流動点が20°C以下であり、ヨウ素価が1.5以下である請求項1に記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体。

【請求項3】前記エチレン系ランダム共重合体(A)が、エチレン・プロピレン共重合体である請求項1または2に記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体。

【請求項4】前記グラフト変性共重合体(B)に含有される不飽和ジカルボン酸無水物基の平均連鎖長が1.0乃至1.3の範囲である請求項1及至3のいずれかに記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体。

【請求項5】前記アミノ化合物(C)が3-(アミノメチル)ビリジンである請求項1及至4のいずれかに記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体。

【請求項6】数平均分子量が1,500及至5000の液状エチレン系ランダム共重合体(A)に、150°Cないし200°Cの温度下において、溶融状態で不飽和ジカルボン酸無水物とラジカル重合開始剤を2~20時間かけて添加することにより、エチレン系ランダム共重合体(A)1分子当たり平均で1分子以上、2分子未満グラフト共重合させて得られるグラフト変性共重合体(B)と、第1級アミノ基と、第3級アミノ基および水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを併有するアミノ化合物(C)とを反応させ、前記グラフト変性共重合体(B)が有する不飽和ジカルボン酸無水物基と前記アミノ化合物の第1級アミノ基とを反応させることを特徴とするイミド基含有低分子量エチレン共重合の製造方法。

【請求項7】100°C動粘度が3乃至20cStの鉱物油および/または合成油から成る基油(D)100重量部に対し、100°C動粘度が10乃至35cStの鉱物油および/または合成油より成る粘度調節剤(E)を5乃至200重量部、数平均分子量が2,000乃至10,000である実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体より成る粘度指数向上剤(F)を0.5乃至20重量部、請求項1及至5のいずれかに記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体を0.1乃至20重

量部を配合して成るエンジン油組成物。

【請求項8】100°C動粘度が2乃至40cStの鉱物油および/または合成油から成る基油(G)100重量部に対し、数平均分子量が1,500乃至10,000の実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体より成る粘度指数向上剤(H)を0.5乃至100重量部、請求項1及至5のいずれかに記載のイミド基含有低分子量エチレン共重合体0.1乃至100重量部とを配合して成るギヤ油組成物。

10 【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明はイミド基含有低分子量エチレン共重合体とその製造方法、および該共重合体を配合して成るエンジン油組成物およびギヤ油組成物に関する。特に従来より清浄性及び剪断安定性の要求が厳しくなった工業用ギヤ油、自動車用エンジン油、自動車用ギヤ油、冷凍機用潤滑油、圧延用潤滑油などに添加した場合優れた清浄性を付与し、剪断安定性の優れた組成物を与えることができる有用な新規化合物としてのイミド基含有低分子量エチレン共重合体とその製造方法、および該共重合体を配合して成るエンジン油組成物およびギヤ油組成物を提供することにある。

【0002】

【従来の技術】従来、自動車用エンジン油について無灰型清浄剤としてはポリブチニル琥珀酸イミド系の添加剤が、また粘度指数向上剤としては分子量が数万以上のエチレン共重合体やアクリル酸アルキルエステルポリマー、メタクリル酸アルキルエステルポリマーなどが使用されてきた。しかし、自動車エンジンの高性能化に伴い、より高温、長時間の潤滑性と清浄分散性を有するエンジン油が要求されるようになってきた。このような要求を満たすために、より一層優れた清浄性と剪断安定性を有するエンジン油が求められている。

【0003】また、ギヤ油に関しても、自動車用および工業用の如何に係わらず使用環境は過酷になってきており。それに付随して優れた清浄性と剪断安定性を有するギヤ油が要求されるようになった。ギヤ油用途についてもエンジン油の場合と同様、従来、ポリブチニル琥珀酸イミド系清浄剤と分子量が数万以上のエチレン共重合体やアクリル酸アルキルエステルポリマー、メタクリル酸アルキルエステルポリマーなどの粘度指数向上剤の組合せが使用されてきたが、過酷な使用環境からくる要求を満たすには不十分である。そこで、より一層優れた清浄性と剪断安定性を有するギヤ油が求められるようになってきた。

【0004】そこで、これらの潤滑油に添加して清浄性と剪断安定性とを改良する添加剤が種々提案されている。例えば、特開昭54-95604号公報には、オレフィン共重合体に無水マレイン酸をグラフト重合させ、さらにポリアミノ化合物を反応させて得られるグラフト

重合体を清浄分散型粘度指数向上剤として使用する提案がなされている。また、特公昭54-21392号公報には、エチレン・ α -オレフィン共重合体のスクシニミド誘導体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】しかし、上記公報に記載の物質、あるいは製造方法によって得られる物は、これを潤滑油に添加しても清浄性および剪断安定性において未だ不十分であり、特に、剪断安定性が不十分であるため、近年の潤滑油に対するきびしい要求を満たすことが出来るものではなかった。

【0006】そこで本発明の目的は、潤滑油に配合して優れた清浄性と剪断安定性を付与することができるイミド基含有低分子量エチレン共重合体を提供することを第1の目的とし、該共重合体を添加することによって清浄性と剪断安定性に優れた潤滑油組成物を提供することを第2の目的とし、更にその潤滑油に剪断安定性の非常に優れた粘度指数を付与することにより、より一層優れたエンジン油組成物およびギヤ油組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明は、前述した課題を解決するために、数平均分子量が1,500乃至5,000の実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体(A)に不飽和ジカルボン酸無水物を共重合させ、エチレン系ランダム共重合体(A)1分子当たり平均で1分子以上、2分子未満の不飽和ジカルボン酸無水物基を含有するグラフト変性共重合体(B)と、第1級アミノ基と、第3級アミノ基および水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを含有するアミノ化合物(C)を反応させて得られるイミド基含有低分子量エチレン共重合体を提供するものである。

【0008】実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体(A)は、数平均分子量が1,800乃至4,000の範囲であり、エチレン組成が45乃至65モル%の範囲であり、分子量分布が3以下であり、流動点が20°C以下であり、ヨウ素価が1.5以下のエチレン・プロピレンランダム共重合体であると好ましい。

【0009】また、前記イミド基含有低分子量エチレン共重合体に含有される不飽和ジカルボン酸無水物基の平均連鎖長が1.0乃至1.3の範囲であり、またはアミノ化合物(C)が3-(アミノメチル)ビリジンであれば更に好ましい。

【0010】本発明はまた、液状エチレン系ランダム共重合体(A)に、150°C~200°Cの温度下において、溶融状態で不飽和ジカルボン酸無水物とラジカル重合開始剤を2~20時間かけて添加することにより、液状エチレン系ランダム共重合体(A)1分子当たり平均で1分子以上、2分子未満グラフト共重合させて得られるグラフト変性共重合体(B)を用いる前記イミド基含有

低分子量エチレン共重合体の製造方法をも提供するものである。

【0011】本発明は更に、100°C動粘度が3乃至20cStの鉱物油および/または合成油から成る基油(D)100重量部に対し、100°C動粘度が15乃至35cStの鉱物油および/または合成油より成る粘度調節剤(E)を5乃至200重量部、数平均分子量が2,000乃至10,000であるエチレン系ランダム共重合体より成る粘度指数向上剤(F)を0.5乃至20重量部、および前記イミド基含有低分子量エチレン共重合体0.1乃至20重量部を配合して成るエンジン油組成物を提供するものである。

【0012】更に本発明は、100°C動粘度が2乃至40cStの鉱物油および/または合成油から成る基油(G)100重量部に対し、数平均分子量が1,500乃至10,000の液状エチレン系ランダム共重合体より成る粘度指数向上剤(H)を0.5乃至100重量部と前記イミド基含有低分子量エチレン共重合体0.1乃至100重量部とを配合して成るギヤ油組成物を提供するものである。

【0013】以下、本発明について詳細に説明する。

【0014】本発明のイミド基含有低分子量エチレン共重合体を構成する実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体(A)はエチレンと炭素数3乃至20の α -オレフィンとのランダム共重合体である。炭素数3乃至20の α -オレフィンとしては、プロピレン、ブテン-1、ペンテン-1、ヘキセン-1、ヘプテン-1、オクテン-1、デセン-1、ウンデセン-1、ドデセン-1、トリデセン-1、テトラデセン-1、ペニタデセン-1、ヘキサデセン-1、ヘプタデセン-1、オクタデセン-1、ノナデセン-1、エイコセン-1などを例示することが出来る。本発明において、該液状エチレン系ランダム共重合体(A)はこれらの α -オレフィンを1種単独でも2種以上を含んでいてもよい。これらのうちでも炭素数3乃至20の α -オレフィンが好ましく、特にプロピレンが好ましい。エチレン系ランダム共重合体として、エチレン・プロピレン共重合体が、良好な低温粘度特性、熱安定性および高い粘度指数を与える点で、特に好ましい。

【0015】また、この液状エチレン系ランダム共重合体(A)は、外観が実質的に透明であり、良好な低温粘度特性をもつ潤滑油組成物が得られ、基油への溶解性が良好であるなどの点で、エチレン含有量が、4.5乃至6.5モル%、特に4.8乃至6.0モル%の範囲であるのが好ましい。

【0016】この液状エチレン系ランダム共重合体(A)の数平均分子量は、エンジン油やギヤ油などの潤滑油に配合して粘度指数を向上させ、剪断安定性に優れた潤滑油組成物が得られる点で1,500乃至5,000、好ましくは1,800乃至4,000の範囲にある

ことが好ましい。

【0017】更に、本発明の該液状エチレン系ランダム共重合体（A）の分子量分布（重量平均分子量／数平均分子量）は、得られるイミド基含有エチレン共重合体が潤滑油に対する良好な溶解性や優れた剪断安定性をもつためには、3以下であることが好ましく、更に、2.8以下であることが層好ましい。

【0018】本発明の該液状エチレン系ランダム共重合体（A）は、低温流動性に優れハンドリング性のよいイミド基含有低分子量エチレン共重合体が得られる点で流動点が20°C以下であることが好ましく、更に15°C以下であることが好ましい。

【0019】この液状エチレン系ランダム共重合体（A）は、酸化安定性に優れるイミド基含有低分子量エチレン共重合体が得られる点で、ヨウ素価は、1.5以下であることが好ましく、更には1.2以下であることが好ましい。

【0020】本発明に使用される実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体は、例えば、可溶性バナジウム化合物または可溶性チタニウム化合物と有機アルミニウム化合物から成るチーグラー触媒を用い、例えば特公平2-1163号公報に記載された方法を用いて条件を選ぶことにより、また必要に応じて水添反応を組み合わせることによって製造することができる。また、ジルコニウム化合物とアルモキサンとから成る触媒を用いて重合した生成物を必要に応じて水添反応に供することによっても製造することができる。

【0021】本発明においては、上記した液状エチレン系ランダム共重合体（A）に不飽和ジカルボン酸無水物をグラフト共重合させ、グラフト変性共重合体（B）を製造する。

【0022】用いられる不飽和ジカルボン酸無水物としては、例えば、無水マレイン酸、無水イタコン酸、無水シトラコン酸等が挙げられる。これらの中で、均一な品質の生成物が高い収率で得られる点で、無水マレイン酸が好ましい。

【0023】グラフト変性共重合体（B）の製造は、液状エチレン系ランダム共重合体（A）に溶融状態で不飽和ジカルボン酸無水物を、ラジカル重合開始剤の共存下でグラフト共重合する方法、例えば特公平1-34525号公報に記載された方法によって製造できる。このとき、反応温度は150乃至200°C、好ましくは160乃至180°Cの範囲、反応時間は2乃至50時間、好ましくは3乃至10時間の範囲である。また、酸無水物とラジカル開始剤の添加時間は、2~20時間、好ましくは3~5時間の範囲である。

【0024】ここで溶融状態とは、無溶媒反応の状態をいい、溶融状態で反応させると、溶媒へ不飽和ジカルボン酸無水物がグラフト反応することなく、効率よくグラフト変性共重合体（B）中の不飽和ジカルボン酸無水物

基の量がエチレン系ランダム共重合体（A）1分子当たり平均で1分子以上、2分子未満となるので好ましい。反応時間が2時間未満で、反応温度が150°C未満であるとグラフトした不飽和ジカルボン酸無水物の連鎖長が長くなる。

【0025】得られたグラフト変性共重合体（B）における、不飽和ジカルボン酸無水物基の含有量、すなわちグラフト量は、適正な粘度を有し、作業性および抗乳化性に優れるイミド基含有低分子量エチレン共重合体が得られる点で、平均でエチレン系ランダム共重合体（A）1分子当たり、不飽和ジカルボン酸無水物基（以下、グラフト共重合単位）1分子以上、2分子未満である。このグラフト変性共重合体（B）におけるグラフト共重合単位は、不飽和ジカルボン酸無水物基として、主鎖であるエチレン系ランダム共重合体（A）にグラフトしている。1分子未満であると、清浄性効果が不足し、2分子以上であると逆に清浄性に悪影響を与えるので好ましくない。

【0026】例えば、不飽和ジカルボン酸無水物として、無水マレイン酸を使用した場合には、無水コハク酸基を形成しており、その連鎖長は適正な粘度を有し、作業性に優れるとともに、潤滑油との相容性、抗乳化性および清浄性に優れるイミド基含有低分子量エチレン共重合体が得られる点で、1.0乃至1.3の範囲、好ましくは1.0乃至1.2の範囲である。この範囲外であると、低温流動性が低下し、更に清浄性が低下するので好ましくない。

【0027】次に、本発明においては、前記の通りに得られたグラフト変性共重合体（B）に第1級アミノ基と、第3級アミノ基および水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを併有するアミノ化合物を反応させ、このグラフト変性共重合体が有する不飽和ジカルボン酸無水物基と第1級アミノ基とを反応させるものである。

【0028】前記の第1級アミノ基と、第3級アミノ基または水酸基から選ばれる少なくとも1種の基とを併有するアミノ化合物（C）の具体例としては、例えば、2-アミノピリジン、3-アミノピリジン、4-アミノピリジン、2-アミノ-4,6-ジメチルピリジンなどのアミノピリジン類；2-(アミノメチル)ピリジン、3-(アミノメチル)ピリジン、4-(アミノメチル)ピリジンなどのアミノメチルピリジン類；1-アミノピリジン、1-アミノ-2,6-ジメチルピリジン、2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノピリジン、N-(2,2,6,6-テトラメチル-4-アミノピリジル)-N-アミノキサミドなどのピベリジン類；4-アミノモルフォリン、4-(2-アミノエチル)モルフォリン、4-(3-アミノプロピル)モルフォリンなどのモルフォリン類；1-(2-アミノエチル)ピベラジン、1-アミノ-4-(2-ヒドロキシエチル)ピベラジンなどのピベラジン類；モノエタノールアミン、2-

(アミノエトキシ)エタノール、イソプロパノールアミン、ジメチルアミノプロビルアミンなどのアルコールアミン類、などを例示することが出来る。これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることが出来る。これらの中では、より清浄性の優れたイミド基含有低分子量エチレン共重合体が得られる点でアミノメチルビリジン類およびビペリジン類が好ましく、特に3-(アミノメチル)ビリジンが好ましい。

【0029】イミド基含有低分子量エチレン共重合体の製造に際し、このアミノ化合物の使用量は、グラフト変性共重合体(B)が有する不飽和ジカルボン酸基1分子に対して1乃至1.5分子の割合になる量であるのが好ましい。

【0030】グラフト変性共重合体(B)が有する不飽和ジカルボン酸無水物基とアミノ化合物の有する第1アミノ基とを反応させ、イミド基を形成する方法としては、例えば、グラフト変性共重合体(B)にアミノ化合物を添加して加熱し、窒素バーリングおよび/または、減圧系に連結する方法などが挙げられる。このとき、反応温度は、100乃至200°C程度、反応時間は2乃至20時間程度である。また、反応の雰囲気は、不活性ガス雰囲気下において、常圧下または減圧下であるのが好ましい。

【0031】以上のようにして得られたイミド基含有低分子量エチレン共重合体を、鉱物油および/または合成油から成る基油に配合することにより、清浄性および剪断安定性に優れた潤滑油組成物が得られる。このような潤滑油としては、自動車用エンジン油、自動車用ギヤ油、工業用ギヤ油などが挙げられるが、冷凍機用潤滑油、圧延用潤滑油などの各種潤滑油としても好適である。

【0032】本発明のエンジン油組成物は、基油(D)として100°C動粘度が3乃至20cStである鉱物油および/または合成油100重量部を用い、これに、粘度調節剤(E)として100°C動粘度が15乃至35cStの前記種類の鉱物油および/または合成油を5乃至200重量部、粘度指数向上剤(F)として数平均分子量が2,000乃至10,000であるエチレン系ランダム共重合体を0.5乃至20重量部配合し、更に、前記したイミド基含有低分子量エチレン共重合体を0.1乃至20重量部、配合することによって調製される。

【0033】本発明のエンジン油組成物に使用される基油(D)は、通常使用される潤滑油の基油であれば特に制限されない。このような基油としては、例えば、ニュートラルオイル、ブライストック、水素接触精製油、接触脱ろう精製油などの鉱物油、液状ポリブテン、液状デセンオリゴマーなどの α -オレフィンオリゴマーおよび液状エチレン・ α -オレフィンコオリゴマーなどの炭化水素系合成油；アジピン酸ジイソオクチル、セバチニ酸ジイソオクチル、セバチニ酸ジラウリルなどの2塩基

酸エステルやトリメチロールプロパン、ベンタエリスリトール、ジベンタエリスリトールなどのポリオールを脂肪酸でエステル化したポリオールエステルなどのエster系合成油などを挙げることができ、これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることが出来る。

【0034】100°C動粘度が15乃至35cStの鉱物油および/または合成油から成る粘度調節剤(E)の配合量は、本発明のエンジン油組成物が、エンジン油として適切な粘度を有するように調節できる点で、基油(D)100重量部に対して5乃至200重量部、好ましくは10乃至150重量部の範囲である。

【0035】数平均分子量が2,000乃至約10,000である実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体から成る粘度指数向上剤(F)は、前記イミド基含有エチレン共重合体の出発原料である前記液状エチレン系ランダム共重合体で述べたものと同様である。数平均分子量は好ましくは2,500乃至8,000、より好ましくは3,000乃至5,000の範囲とすると得られるエンジン油組成物が良好な粘度指数と優れた剪断安定性とを有する。

【0036】このエチレン系ランダム共重合体のエチレン組成は、外観が実質上無色透明な液状を示し、前記した基油(D)への均一な溶解性を持つ点で45乃至65モル%、好ましくは48乃至60モル%の範囲である。

【0037】エチレン系ランダム共重合体の分子量分布(重量平均分子量/数平均分子量)は、優れた剪断安定性を有する点で3以下、好ましくは2.8以下である。

【0038】更に、そのヨウ素価は、得られるエンジン油組成物が優れた酸化安定性を有する点で1.5以下、好ましくは1.2以下とする。

【0039】エチレン系ランダム共重合体から成る粘度指数向上剤(F)の配合量は、本発明のエンジン油組成物が、優れた粘度指数を有し、更に、エンジン油として適切な粘度を有するように調節できる点で、基油(D)100重量部に対して0.5乃至20重量部、好ましくは1乃至15重量部の範囲である。

【0040】本発明の、エンジン油組成物に配合される本発明のイミド基含有低分子量エチレン共重合体の配合量は、該エンジン油組成物が優れた清浄性と良好な低温流動性および適度の粘度を有する点で、前記した基油(D)100重量部に対して、0.1乃至2.0重量部、好ましくは0.5乃至1.5重量部、更に好ましくは1乃至10重量部の範囲である。

【0041】本発明のエンジン油組成物には、好みに応じて一般的のエンジン油に添加されている潤滑油添加剤、例えば、清浄分散剤、エチレン系ランダム共重合体以外の粘度指数向上剤、油性剤、流動点降下剤、酸化防止剤、腐食防止剤、消泡剤、摩擦調製剤など、またはそれらを含む市販のパッケージ型添加剤を配合することが出来る。

【0042】本発明のギヤ油組成物は、基油（G）として100°C動粘度が2乃至40cStの鉱物油および/または合成油100重量部を用い、それに、粘度指数向上剤（H）として数平均分子量が1,500乃至10,000の実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体を0.5乃至100重量部と、更に、前記した本発明のイミド基含有低分子量エチレン共重合体を0.1乃至100重量部、配合することによって調製される。

【0043】本発明のギヤ油組成物に使用される基油（G）は、通常使用される潤滑油の基油であれば特に制限されない。このような基油としては、例えば、ニュートラルオイル、ブライストック、水素接触精製油、接触脱ろう精製油などの鉱物油、液状ポリブテン、液状デセンオリゴマーなどの α -オレフィンオリゴマーおよび液状エチレン・ α -オレフィンコオリゴマーなどの炭化水素系合成油、アジピン酸ジイソオクチル、セバチ酸ジイソオクチル、セバチ酸ジラウリルなどの2塩基酸エステルやトリメチロールプロパン、ペンタエリスリトール、ジペンタエリスリトールなどのポリオールを脂肪酸でエステル化したポリオールエステルなどのエステル系合成油などを挙げることができ、これらは1種単独でも2種以上を組み合わせても用いることが出来る。

【0044】数平均分子量が1,500乃至約10,000である実質上無色透明な液状エチレン系ランダム共重合体から成る粘度指数向上剤（H）は、前記イミド基含有エチレン共重合体の出発原料である前記液状エチレン系ランダム共重合体で述べたものと同様である。数平均分子量は好ましくは2,000乃至8,000、より好ましくは3,000乃至5,000の範囲とすると得られるエンジン油組成物が良好な粘度指数と優れた剪断安定性とを有する。

【0045】該エチレン系ランダム共重合体中のエチレン組成は、外観が実質上無色透明な液状を示し、前記した基油（D）への均一な溶解性を持つ点で45乃至65モル%、好ましくは48乃至60モル%の範囲である。

【0046】その分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）は、優れた剪断安定性を有する点で3以下、好ましくは2.8以下である。

【0047】更に、そのヨウ素価は、得られるギヤ油組成物が優れた酸化安定性を有する点で1.5以下、好ましくは1.2以下とする。

【0048】本発明において、該エチレン系ランダム共重合体から成る粘度指数向上剤（H）の配合量は、本発明のギヤ油組成物が優れた粘度指数を有し、更に、ギヤ油として適切な粘度を有するように調節できる点で、基油（G）100重量部に対して0.5乃至100重量部、好ましくは1乃至80重量部の範囲である。

【0049】本発明の、ギヤ油組成物に配合される本発明のイミド基含有低分子量エチレン共重合体の配合量は、該ギヤ油組成物が優れた清浄性と良好な低温流動性

および適度の粘度を有する点で、基油（G）100重量部に対して、0.1乃至100重量部、好ましくは0.5乃至80重量部の範囲である。

【0050】本発明のギヤ油組成物には、好みに応じて一般的のギヤ油に添加されている潤滑油添加剤、例えば、清浄分散剤、エチレン系ランダム共重合体以外の粘度指数向上剤、増粘剤、極圧剤、油性剤、腐食防止剤、流動点降下剤、酸化防止剤、抗乳化剤、消泡剤などまたはそれらを含む市販のパッケージ型添加剤を配合することが出来る。

【0051】本発明のギヤ油組成物は、非常に優れた剪断安定性、清浄性、熱安定性および粘度指数を有するものであり、自動車の手動変速機用油、自動変速機用油、終減速機油に適している。また、本発明のギヤ油組成物は、剪断安定性を損なうことなく清浄性と粘度指数の向上が期待でき、また熱安定性も優れているため、使用条件が特に厳しい、製鉄、製鋼、圧延、製紙工業、あるいは押出成形、延伸などのプラスチック工業等における長期使用に適するものである。

【0052】

【実施例】以下、本発明の実施例および比較例によって本発明を具体的に説明する。ただし、本発明はこれら実施例に限定されるものではない。

【0053】なお、実施例および比較例における分析および評価は下記の方法に従って行なった。

【0054】エチレン系ランダム共重合体の組成

$^{13}\text{C-NMR}$ を用いて、エチレンおよび他の α -オレフィンに由来する特性スペクトルを検出し、各スペクトルの面積比から共重合体の構成成分比を求めた。

【0055】数平均分子量

ベーバーブレッシャーオスマーメーター（VPO、KNA UER社製）を用い、分子量既知の標準サンプルとしてベンジルおよびスクアランを使用して、溶媒としてトルエンを用い、80°Cの条件にて常法により測定した。

【0056】分子量分布（重量平均分子量/数平均分子量）

武内著、丸善発行の「ゲルバーミエーション・クロマトグラフィー」に準じて次の条件で測定した。

装 置: WATERS社製 150C-ALC/GPC

40 カラム: 東ソー株式会社製ポリスチレンゲル G4000H8, G3000H8, G2000H8×2

温 度: 70°C

流 速: 1 ml/min

溶 媒: トルエン

標準サンプル: 東ソー株式会社製、単分散ポリスチレン

【0057】流動点

JIS K 2269に準拠して測定した。

【0058】ヨウ素価

JIS K 0070に準拠して測定した。

【0059】グラフト変性共重合体の無水マレイン酸グ

ラフト量

JIS K 0070記載のけん化価測定法を用い、得られた結果から以下の計算式により無水マレイン酸グラフト量（モル／モル）を算出した。

（けん化価×グラフト共重合体数平均分子量）／（56.1×2×1000）

【0060】無水コハク酸基連鎖長

¹³C-NMRにてグラフトした酸無水物連鎖のメチレンまたはメチンに結合している各々のカルボニル基炭素に由来する特性吸収スペクトルの面積を測定し、その比率から求めた。

【0061】動粘度

JIS K 2283に準拠して測定した。

【0062】低温粘度

ASTM D2983に準拠して測定した。

【0063】剪断安定性

ASTM D2603に準拠して測定した。

【0064】熱・酸化安定性試験

JIS K 25140に準拠し、同規格に記載されている酸化安定度試験機を用い、試料容器に試料250m lを採取し、メタル触媒（Fe/Cu）の存在下、150°Cにおいて5日間加熱、攪拌した後、動粘度変化率、全酸価、清浄性およびベンタン不溶分を測定し、熱・酸化安定性を評価した。

【0065】全酸価

JIS K 2283に準拠して測定した。

【0066】清浄性-1

熱・酸化安定性試験に使用した試料容器、ワニス棒および攪拌翼について、ラッカーとスラッジの付着状況を調べ、下記の基準にしたがって5点法で清浄性を判定した。

- 1 : スラッジあり
- 2 : スラッジ軽度
- 3 : ラッカー中程度あり、スラッジなし
- 4 : ラッカー軽度あり、スラッジなし
- 5 : ラッカー殆どなし、スラッジなし

【0067】清浄性-2（パネルコーティング試験）

F. S（米国連邦規格）：M791-3462に準拠して製作されたパネルコーティング試験機を用い、試料槽に試料を250m l採取し、220°Cのパネル温度で、油温：80°C、5秒回転／15秒停止のスプラッシャーサイクルで24時間運転した後のパネル上のスラッジ付着量（mg）および付着状態を観察して清浄性を評価した。スラッジの付着状態は次のように5点法で判定した。

- 1 : スラッジ（多い）
- 2 : スラッジ（中程度）
- 3 : スラッジ（軽度）
- 4 : ラッカー軽度あり、スラッジなし
- 5 : ラッカー殆どなし、スラッジなし

【0068】ベンタン不溶分

ASTM D 893に準拠して測定した。

【0069】分散性試験

1重量部のSRF・カーボンブラックと、2重量部の流動バラフィンの混合物1.5gと、試料10g及び灯油88.5gを混合して100ml共栓付きガラスシリンダーに入れ、SRF・カーボンブラックの沈降状況を比較して、下記の基準にしたがって5点法で分散性を判定した。

- 10 1 : 2時間内で沈降開始
- 2 : 1日以内で沈降開始
- 3 : 2日以内で沈降開始
- 4 : 4日以内で沈降開始
- 5 : 1週間以上沈降なし

【0070】実施例1

窒素吹き込み管、水冷コンデンサー、温度計および滴下ロート2個を装着した攪拌機付きガラス製内容量3リットル反応器に、エチレン・プロピレン共重合体（エチレン組成：53モル%，数平均分子量：3,500，分子量分布：1.75，ヨウ素価：0.3，流动点：-2.5°C）252.5gを入れ、充分窒素置換した。その後加熱して内温を180°Cとし、2個の滴下ロート各々に予め入れておいた、無水マレイン酸（97.6g）およびジ・ターシャリーブチルペルオキシド（19.5g）を4時間かけて滴下して加えた。滴下完了後更に2時間攪拌した後、0.5mmHgの減圧下で蒸留し未反応の無水マレイン酸およびジ・ターシャリーブチルペルオキシドの分解物を除去し、無水マレイン酸グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体を得た。

- 20 30 【0071】得られた無水マレイン酸グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体を分析したところ、数平均分子量：3,600、無水マレイン酸グラフト量：1.1モル／モル、および無水コハク酸基連鎖長：1.1であった。

【0072】実施例2

攪拌機、滴下ロート、蒸留装置、温度計および窒素吹込み管を装着したガラス製1リットルの反応器を充分窒素置換したのち、実施例1で得た無水マレイン酸グラフト変性エチレン・プロピレン共重合体500gを仕込んだ。

- 40 次に、攪拌しながら180°Cまで昇温し、予め滴下ロートに入れておいた、3-(アミノメチル)ビリジン26.2gを徐々に滴下して反応させた。滴下完了後、400mmHgの減圧下、窒素バーリングしながら未反応の3-(アミノメチル)ビリジンと脱離水を留去して、イミド基含有エチレン系共重合体（I）を得た。

【0073】得られた生成物は、黄褐色透明高粘度液体であり、その収量は513.5g、また、元素分析による窒素含有量は0.7wt%であった。

【0074】評価実施例1

- 50 実施例2で得られた生成物とオレフィンコポリマー系粘

度指数向上剤（三井石油化学工業株式会社製：オルフュースM-1210）および鉱物油（富士興産製ニュートラル150）を第1表に示した配合比にて調合し、粘度特性、剪断安定性、熱・酸化安定性および清浄分散性を評価し、結果はまとめて第1表に示した。

【0075】評価実施例2

評価実施例1の配合系に、市販清浄分散剤（アモコ社製8071）および流動点降下剤（三洋化成社製アクリーブ136）を併用し、同様に評価した。結果は第2表に示した。

【0076】評価比較例1

評価実施例1で、実施例2で得られた生成物を使用せず他は同様に行なった。結果は第1表に示した。

【0077】評価比較例2

評価比較例2で、実施例2で得られた生成物を使用せず他は同様に行なった。結果を第2表に示した。

【0078】評価実施例3

実施例2で得られた生成物と、粘度指数向上剤としての市販のエチレン・ α -オレフィンコオリゴマー（三井石油化学工業社製ルーカントHC-2000）、更に、流動点降下剤（三洋化成社製アクリーブ136）、極圧剤（ルブリゾール社製アングラモル99）および鉱物油（富士興産製ニュートラル150）を第3表に示した配合比にて調合し、粘度特性、剪断安定性、熱酸化安定性および清浄分散性を評価した。結果は第3表にまとめて示した。

【0079】評価実施例4

評価実施例3で、富士興産製ニュートラル150鉱物油の代わりに、100°C動粘度が4.84 cSt、流動点*

第1表

項目	実施、比較例	評価実施例-1	評価比較例-1
【配合处方】			
実施例2の生成物		1.0	-
粘度指数向上剤		7.0	8.0
鉱物油		92.0	92.0
合 計		100.0	100.0

*が-42.5°C、粘度指数が90の高度精製鉱物油（エクソン社 LP-40）を用い、流動点降下剤を除いた他は同様に行なった。結果は第3表にまとめて示した。

【0080】評価実施例5

評価実施例3で、富士興産製ニュートラル150鉱物油の代わりに、100°C動粘度が5.7 cStのポリアルファオレフィン（新日鐵化学社製シンフルード601）及びジイソデシルアジベートを用い、流動点降下剤を除いた他は同様に行なった。結果は第3表にまとめて示した。

【0081】評価比較例3

評価実施例3で、実施例2で得られた生成物の代わりに、市販の無灰系分散剤（オロナイト社製OLOA-1200）を用いた他は同様に行なった。結果は第4表に示した。

【0082】評価比較例4

評価実施例3で、実施例2で得られた生成物およびエチレン・ α -オレフィンコオリゴマー（三井石油化学工業社製ルーカントHC-2000）の代わりに、市販の変性ポリメタクリレート系清浄分散型粘度指数向上剤を使用し、流動点降下剤を除いた他は同様に行なった。結果は第4表に示した。

【0083】評価比較例5

評価実施例3で、実施例2で得られた生成物および流動点降下剤の代わりに、市販のポリメタクリレート系粘度指数向上剤（日本アクリル社社製ブレキソール1020）を使用した他は同様に行なった。結果は第4表に示した。

【0084】

[性能評価項目]			
動粘度 (cSt)	100°C	11.72	11.35
低温粘度 (cP)	-20°C	2,550	2,450
剪断安定性 (粘度低下率%)		10.5	11.0
分散性		5	1
熱酸化安定性			
粘度変化率 (%)		-22.0	-27.0
全酸銹 (mg KOH/g)		2.0	1.6
清浄性-1 (評点)		5	3
パネルコーティング試験			
新油コーティング価 (mg)		37	41
清浄性-2 (評点)		3	2
使用油コーティング価 (mg)		9	70
清浄性-2 (評点)		4	1

【0085】

第2表

項目 \ 実施、比較例	評価実施例-2	評価比較例-2	
[配合处方] (wt%)			
実施例2の生成物	1.0	-	
市販清浄分散剤	3.0	3.0	
粘度指数向上剤	6.5	7.5	
流動点降下剤	0.5	0.5	
鉱物油	89.0	89.0	
合計	100.0	100.0	
[性能評価項目]			
動粘度 (cSt)	100°C	11.46	11.39
低温粘度 (cP)	-20°C	3,050	2,950
剪断安定性 (粘度低下率%)		10.9	11.4
分散性			
熱酸化安定性			
粘度変化率 (%)		-2.0	-2.5
清浄性-1 (評点)		5	3
パネルコーティング試験			
新油コーティング価 (mg)		2	7
清浄性-2 (評点)		5	5
使用油コーティング価 (mg)		4	11
清浄性-2 (評点)		5	5

【0086】

17
第3表

項目	評価実施例	評価実施例3	評価実施例4	評価実施例5
[配合処方]				
実施例2の生成物	1. 0	1. 0	1. 0	
粘度指数向上剤	10. 5	10. 8	9. 8	
流動点降下剤	1. 0	—	—	
極圧剤	3. 0	3. 0	3. 0	
基油				
鉱物油	84. 5	—	—	
高度精製鉱物油	—	85. 2	—	
ポリアルファオレフィン	—	—	86. 2	
合 計	100. 0	100. 0	100. 0	
[性能評価項目]				
動粘度 (cSt) 100°C	16. 23	15. 95	16. 10	
低温粘度 (cP) -26°C	27, 500	26, 000	10, 500	
剪断安定性 (粘度低下率%)	0. 8	0. 1	0. 1	
分散性	5	5	5	
熱酸化安定性試験				
粘度変化率 (%)	+10. 8	+7. 5	+4. 0	
全酸価 (mg KOH/g)	3. 80	3. 30	2. 80	
ベンタン不溶分 (wt%)	0. 19	0. 15	0. 10	
清浄性-1	5	5	5	

【0087】

第4表

項目	評価比較例	評価比較例3	評価比較例4	評価比較例5
[配合処方]				
市販無灰系分散剤	1. 0	—	—	
粘度指数向上剤				
オレフィンコオリゴマー系	10. 0	—	—	
変性ポリメタクリレート系	—	13. 5	—	
ポリメタクリレート系	—	—	17. 5	
流動点降下剤	1. 0	—	—	
極圧剤	3. 0	3. 0	3. 0	
鉱物油	85. 0	83. 5	79. 5	
合 計	100. 0	100. 0	100. 0	

[性能評価項目]			
動粘度 (cSt) 100°C	16.09	16.31	16.11
低温粘度 (cP) -26°C	30,300	21,400	22,600
剪断安定性粘度低下率 (%)	0.9	35.0	5.1
分散性	5	5	2
熱酸化安定性試験			
粘度変化率 (%)	+6.8	+8.4	+10.4
全酸価 (mg KOH/g)	2.22	3.65	3.85
ペンタン不溶分 (wt%)	0.75	0.21	0.32
清浄性-1	1	5	1

【0088】

【発明の効果】本発明のイミド基含有エチレン共重合体は、潤滑油に配合して優れた清浄性と剪断安定性を賦与することができる。また、本発明の方法によれば、このイミド基含有エチレン共重合体を得ることができる。 *

* 【0089】また、本発明のエンジン油組成物およびギヤ油組成物は、このイミド基含有エチレン共重合体を含みかつ、特定の組成を有するものであり、清浄性、剪断安定性および熱安定性に優れる。

フロントページの続き

(51) Int.Cl. ⁵	識別記号	序内整理番号	F I	技術表示箇所
//(C 10 M 161/00				
133:56				
149:02				
127:02				
143:02)				
C 10 N 20:02				
20:04				
30:04				
40:25				

【公報種別】特許法第17条の2の規定による補正の掲載

【部門区分】第3部門第3区分

【発行日】平成7年(1995)3月14日

【公開番号】特開平5-59119

【公開日】平成5年(1993)3月9日

【年通号数】公開特許公報5-592

【出願番号】特願平3-328673

【国際特許分類第6版】

C08F 8/48 MHX 7308-4J

255/02 MQC 7308-4J

C10M 133/56 9159-4H

149/02 9159-4H

161/00

//(C10M 161/00

133:56

149:02

127:02

143:02)

C10N 20:02

20:04

30:04

40:25

【手続補正書】

【提出日】平成6年6月29日

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0031

【補正方法】変更

【補正内容】

【0031】以上の方によって得られたイミド基含有
低分子量エチレン共重合体を、鉱物油および/または合

成油から成る基油に配合することにより、清浄性および
剪断安定性に優れた潤滑油組成物が得られる。このような潤滑油としては、車輪用のエンジン油、ギヤ油、トル
クコンバータ油、自動変速機油、油圧作動油；工業用の
ギヤ油、油圧作動油、軸受油、コンプレッサー油、冷凍
機油、真空ポンプ油、工作油剤および船用エンジン油
などの各種潤滑油としても好適である。